

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2006/300343

International filing date: - 13 January 2006 (13.01.2006)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-007401
Filing date: 14 January 2005 (14.01.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2006 (10.03.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2005年 1月14日

出 願 番 号
Application Number: 特願2005-007401

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

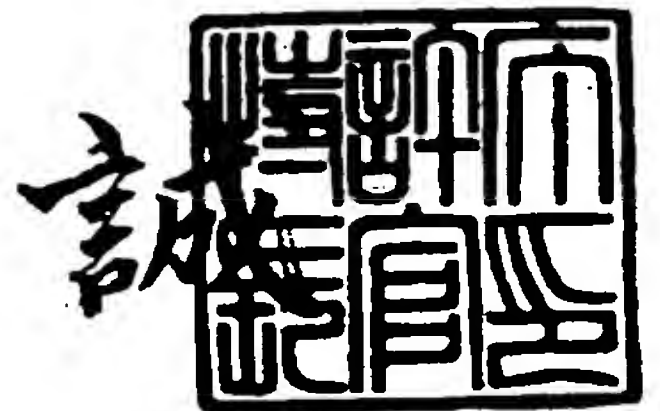
J P 2005-007401

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2006年 2月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office.

中 嶋



【書類名】 特許願
【整理番号】 2205060119
【提出日】 平成17年 1月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/02
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 村岡 芳幸
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 中嶋 琢也
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 神月 きよみ
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 永山 雅敏
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

リチウム複合酸化物を活物質とする正極と、負極と、セパレータと、非水溶媒からなる電解液とを含む非水電解質二次電池であって、

前記活物質は Li_xMO_2 (Mは3d遷移金属、 $0.9 \leq x \leq 0.98$) で表される組成物Aと、 LiMnO_2 とからなり、

前記 LiMnO_2 の重量比は、活物質全体の2～20%であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記組成物Aのうち1つは $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.4$) であることを特徴とする、請求項1記載の非水電解質二次電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、大電流放電可能な高容量でサイクル特性の優れた非水電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が得られるため、近年、移動体通信機器、携帯電子機器などのモバイル機器の主電源として利用されている。また近年、自動車搭載用や大型工具のDC化の要望に対して、大電流放電が可能で軽量の小型の非水電解質二次電池が要望されている。

【0003】

前述の要望に対して、現状の非水電解質二次電池は、電池内部の直流抵抗が大きいため、大電流放電を行った際にジュール発熱が増加し電池の温度が上昇する。一般的に非水電解質二次電池に用いられている電解液の非水溶媒は、約90℃を超えると沸騰もしくは分解する成分を含む。従って、充放電中に電池温度が90℃を超えるようなサイクルを繰り返すと、急激な容量低下が起こる。

【0004】

ここで電池の内部抵抗は、電池反応に係る反応抵抗と、電解液やセパレータに由来する抵抗と、集電抵抗に分けられ、このうち集電抵抗を低減するために正極と負極と外装部品との接続部の構造を検討することで、電池の直流抵抗を低減し、電池のジュール発熱を抑制する取り組みが行われている（例えば、特許文献1）。また、電池表面に温度センサーを設置し電池表面温度が設定値以上になった際に、機器の作動を停止する制御を取り入れる提案もなされている（例えば、特許文献2）。あるいは、作動電圧領域の異なる2種類の正極活物質を用いることで、放電末期の急激な電圧低下を抑制する提案もなされている（例えば、特許文献3）。

【特許文献1】 特開平11-233148号公報

【特許文献2】 特開2004-179085号公報

【特許文献3】 特開平9-180718号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

電動工具のように定出力放電によって高出力を得ようとする機器では、放電末期に急速に電圧が低下した場合、 $W=IV$ の関係（ W ：出力、 I ：電流、 V ：電圧）を成立させるために、放電レートが大きく（ I 値が大きく）なる。この場合、放電末期の電圧は正極材料に起因するため、特許文献1のように直流抵抗を低減する試みは、直接的な効果を示さない。さらに非水電解質電池には、前記電解液のほかにも、高温下で過熱を引き起こしうる材料が含まれている（例えば、放電末期の正極活物質など）。よって特許文献2における制御温度を高く見積もった場合、電池が過熱状態となる可能性が生じ、逆に制御温度を低く見積もった場合、放電容量が極端に低下することになる。

【0006】

また、特許文献3に記載されている正極活物質を用いた場合、電動工具のように大電流で放電する場合、放電末期に正極電位の低下によって放電終了電圧に到達させたいにもかかわらず、実際には負極電位の上昇によって放電終了電圧に到達することになり、正極の放電電圧による電圧制御の効果が得られず放電末期に電池が加熱するといった不具合が生じる。これを回避するためには、正極側の不可逆容量を負極側の不可逆容量よりも大きくする必要があるので、設計容量が低下することになる。

【0007】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、電動工具などの大電流放電が要求され

る用途において、放電末期の発熱を根本的に抑止しつつ、高容量化が可能な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前述の課題を解決するために、本発明における非水電解質二次電池は、リチウム複合酸化物を活物質とする正極と、負極と、セパレータと、非水溶媒からなる電解液とを含み、前記活物質は Li_xMO_2 （Mは3d遷移金属、 $0.9 \leq x \leq 0.98$ ）で表される組成物Aと、 LiMnO_2 とからなり、 LiMnO_2 の重量比は、活物質全体の2～20%であることを特徴とする。

【0009】

本発明者らは鋭意検討の結果、作動電位が低い LiMnO_2 を上述した組成物Aと組み合わせることにより、放電末期の電圧低下が緩やかになることを見出した。これによって放電末期の電流増加も緩やかになり、ジュール熱の増加に伴う電池の急激な温度上昇が緩和できるというものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、放電末期の急激な温度上昇を回避することができるため、過熱のない、安定した高容量な非水電解質二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に、本発明を実施するための最良の形態について、詳細に説明する。

【0012】

上述したように、本発明の骨子は、作動電位が低い LiMnO_2 を組成物Aと組み合わせることにより、放電末期の電圧低下が緩やかにし、電池の急激な温度上昇を緩和することにある。

【0013】

ここで、 Li_xMO_2 （Mは3d遷移金属）で表される組成物Aにおいて、 $0.9 \leq x \leq 0.98$ を満たす必要がある。xが0.9未満の場合、正極の理論容量低下に追従して設計容量が著しく低下する。またxが0.98を超える場合、正極の不可逆容量が低下し、負極電位の上昇によって放電終了電圧に到達することになり、正極の放電電圧による電圧制御の効果が得られず放電末期に電池が加熱するといった不具合が生じる。

【0014】

さらに LiMnO_2 の重量比は、活物質全体の2～20%であることが必須となる。2%未満の場合、 LiMnO_2 が不足するため、放電終了電圧である3.0～2.5Vにおいて LiMnO_2 が急激な電圧低下を緩和する効果が十分に得られず、放電末期に電池が発熱するといった不具合が生じる。また20%を超える場合、 LiMnO_2 の増加に伴う放電作動電位の低下が顕著になり十分なエネルギー密度（Wh/l）が得られない。

【0015】

ここで組成物Aのうちの1つが $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ （ $0.9 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.4$ ）であると、さらに放電末期の作動電圧の低下が緩やかになるため、急激な電流上昇に伴う電池の発熱が緩和されるので好ましい。

【0016】

正極は前述の活物質と結着剤とを含む正極合剤を正極集電体上に塗布し、乾燥させたものである。正極に含有される結着剤としては、通常この種の電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができる。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム等が考えられる。また、正極合剤には、必要に応じて公知の添加剤、具体的には導電剤であるカーボンブラック等を添加しても良い。

【0017】

負極に含まれる活物質としては、リチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料、結晶質、非

結晶質金属酸化物等が用いられる。炭素材料としては、コークスやガラス状炭素等の難黒鉛化性炭素材料、結晶構造が発達した高結晶性炭素材料の黒鉛類等が挙げられ、具体的には、熱分解炭素類、コークス類、（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フロン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、及び活性炭等が挙げられる。中でも不可逆容量の少ないものを用いたほうが、本発明の趣旨に沿っているので好ましい。

【0018】

非水電解液は、非水溶媒に電解質が溶解されているものである。

【0019】

非水溶媒には、比較的誘電率が高く、負極を構成する黒鉛により分解されにくいエチレンカーボネート（以下、ECと称する）、エチルメチルカーボネート（以下、EMCと称する）あるいはジメチルカーボネート（以下、DMCと称す）等を主溶媒として用いる。特に負極に黒鉛材料を用いる場合、主溶媒としては、ECを用いることが好ましいが、ECの水素原子をハロゲン元素で置換した化合物を用いることも可能である。

【0020】

また、プロピレンカーボネート（以下、PCと称する）のように黒鉛材料と反応性があるものの、主溶媒としてのECやECの水素原子をハロゲン元素で置換した化合物等に対して、その一部を第2成分溶媒で置換することにより、より良好な特性が得られる。さらに、非水溶媒には、低粘度溶媒を併用し、導電率を向上させて電流特性を改善し、リチウム金属との反応性を低下させて安全性を改善することが好ましい。

【0021】

電解質としては、非水溶媒に溶解し、イオン伝導性を示すリチウム塩であれば特に限定されることはなく、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{C}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ 、 LiBr 等を使用できる。特に、電解質として LiPF_6 を用いることが好ましい。これらの電解質は、1種類を単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いることも可能である。

【0022】

電池缶の材質としては、Fe、Ni、ステンレス、Al、Ti等を使用できる。この電池缶には、電池の充放電にともなう電気化学的な非水電解液による腐食を防止するために、メッキ等が施されていても良い。

【0023】

以上のように構成された非水電解液二次電池を作製する際には、まず、上述のようにして得られる帯状の負極と帯状の正極とを、例えば微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して積層した後、長手方向に多数回巻き回してなる渦巻型の電極体を作製する。

【0024】

次に、底部に絶縁板が挿入されており、内側にニッケルメッキが施されている鉄製の電池缶に、電極体を収納する。そして負極の集電をとるために、例えば銅からなる負極リードの一端を負極に圧着させ、他端を電池缶に溶接する。これにより、電池缶は負極と導通をもつこととなり、非水電解液二次電池の外部負極となる。また、正極の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リードの一端を正極に取り付け、他端を電流遮断用薄板を介して電池蓋と電氣的に接続する。この電流遮断用薄板は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋は正極と導通をもつこととなり、非水電解液二次電池の外部正極となる。

【0025】

そして、この電池缶の中に電解質を非水溶媒に溶解させて調製した非水電解液を注入した後、ブロンを塗布した絶縁封ロガasketを介して電池缶をかしめることにより、電池蓋が固定された円筒型の非水電解質二次電池が作製される。

【0026】

なお、この非水電解質二次電池は、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置が設けられているのが好ましい。

【0027】

以上のように作製された非水電解質二次電池は放電末期の急激な電流上昇が緩和されており、電池内部温度をより正確に温度センサーで確認できるため、充放電の制御が容易になり、電池の長寿命化が可能となる。

【0028】

なお、本発明に係る非水電解質電池は、上述のように電解質として非水電解液を用いた非水電解液二次電池に限定されず、電解質として固体電解質やゲル状の電解質を用いることも可能であり、一次電池についても適用可能である。また、本発明に係る非水電解質電池では、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されず、また、薄型、大型等、何れの大きさとしてもよい。

【実施例】

【0029】

（実施例1）

正極活物質として Li_2CO_3 と Co_3O_4 とを混合し 900°C で10時間焼成した $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ の粉末（組成物A）90重量部と、水酸化リチウム（ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）とマンガナイト（ $\gamma\text{-MnOOH}$ ）を 99°C 以上の温度で湿度17.05（ kg-水蒸気/kg-乾燥空気 ）以上になるよう水蒸気を飽和させた空気雰囲気中に3時間放置することによって得られた LiMnO_2 の粉末10重量部と、導電剤としてアセチレンブラック2.5重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン4重量部とを混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを厚さ0.03mmのアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.100mm、幅52mm、長さ1800mmの正極板とした。

【0030】

負極活物質として、メソフェーズ小球体を 2800°C の高温で黒鉛化したもの（以下メソフェーズ黒鉛と称す）を用いた。これに固形分として1重量%のスチレン／ブタジエンゴムエマルジョンと固形分として1重量%のヒドロキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ0.02mmの銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して、厚さ0.10mm、幅57mm、長さ1860mmの負極板とした。

【0031】

正極板にはアルミニウム製、負極板には銅製のリードをそれぞれ取り付け、厚さ0.025mm、幅60mm、長さ4000mmのポリエチレン製セパレータを介して渦巻状に巻回して極板群を構成し、これを直径26.0mm、高さ65mmの電池ケースに納入した。電解液にはECとEMCとDMCとを10:10:80の体積比で混合した溶媒に1.25モル／リットルの LiPF_6 を溶解したものを扱い、これを注液した後、電池内部の中心部に温度センサーを設置後封口し、公称容量2.5Ahの電池を作製した。これを実施例1の電池とする。

【0032】

（実施例2～3）

実施例1に対して、組成物Aを $\text{Li}_{0.90}\text{CoO}_2$ および $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$ としたこと以外は実施例1と同様の電池を作製した。これを実施例2～3の電池とする。

【0033】

（実施例4～6）

実施例1に対して、組成物Aの重量部： LiMnO_2 の重量部を98:2、95:5、80:20としたこと以外は実施例1と同様の電池を作製した。これを実施例4～6の電池とする。

【0034】

（実施例7～8）

実施例1に対して、組成物Aを Li_2CO_3 と Co_3O_4 と NiO と MnO_2 とを混合し900℃で10時間焼成した $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ および $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ としたこと以外は実施例1と同様の電池を作製した。これを実施例7～8の電池とする。

【0035】

(比較例1)

実施例1に対して、正極活物質として組成物Aである $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ のみを用いたこと以外は実施例1と同様の電池を作製した。これを比較例1の電池とする。

【0036】

(比較例2)

実施例1に対して、正極活物質として LiMnO_2 のみを用いたこと以外は実施例1と同様の電池を作製した。これを比較例2の電池とする。

【0037】

(比較例3～4)

実施例1に対して、組成物Aを $\text{Li}_{0.85}\text{CoO}_2$ および LiCoO_2 としたこと以外は実施例1と同様の電池を作製した。これを比較例3～4の電池とする。

【0038】

上述した各電池に対し、以下の評価を行った。結果を(表1)に示す。

【0039】

(ハイレート放電特性)

20℃環境において2.6Aの定電流にて4.2Vまで充電した後、終始電流を0.26Aとした定電圧充電を行った。20分の休止後、2.0Vに達するまで0.52Aの定電流放電を行った。これを第1サイクルとする。続いて第1サイクルと同条件で充電した後、20分休止し、2.0Vに達するまで100Wの定出力放電を行った。これを第2サイクルとする。その際の第1サイクル放電容量に対する第2サイクル放電容量の比率と、第2サイクル放電終了後の最高到達温度とを、(表1)に示す。

【0040】

(充放電サイクル特性)

20℃環境において前述したハイレート放電特性評価の第2サイクルと同条件の充放電を繰り返した。この1サイクル目に対する300サイクル目の放電容量比率を、容量維持率として(表1)に示す。

【0041】

【表1】

	組成物A	LiMnO ₂ 活物質中 重量比(%)	100W 放電容量 比(%)	最高到達 温度 (℃)	容量 維持率 (%)
実施例1	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	10	95	70	70
実施例2	$\text{Li}_{0.90}\text{CoO}_2$	10	95	70	70
実施例3	$\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$	10	95	70	70
実施例4	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	2	96	74	65
実施例5	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	5	96	72	65
実施例6	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	20	92	67	75
実施例7	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	10	95	65	75
実施例8	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	10	95	65	75
比較例1	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	0	95	90	10
比較例2	—	100	20	35	100
比較例3	$\text{Li}_{0.85}\text{CoO}_2$	10	75	70	70
比較例4	LiCoO_2	10	95	90	10

(表1)に示すように、組成物Aとして Li_xCoO_2 ($0.9 \leq x \leq 0.98$) および $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x \leq 0.98$, $0.3 \leq y \leq 0.4$, $0.3 \leq z \leq 0.4$) を用い、これに LiMnO_2 を活物質全体に対する重量比が2~20%となるよう添加した実施例1~8の電池は、比較例1および4に対してハイレート放電末期の電池発熱が少なくかつ長寿命で、比較例2および3に対してハイレート放電容量が高くなった。中でも組成物Aとして $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x \leq 0.98$, $0.3 \leq y \leq 0.4$, $0.3 \leq z \leq 0.4$) を用いた実施例7および8はハイレート放電特性、充放電サイクル特性ともに優れている。これは前述のように、本発明の構成によって放電末期の電圧低下が緩やかになり、電流増加に伴う電池の急激な温度上昇を緩和できるためである。比較例2は作動電圧が低すぎるので大電流放電に適さない。また比較例3はLiの比率が低すぎて不可逆容量が過剰となるために容量が低下し、これによって必然的に放電レートが上昇してハイレート放電特性が低下したものである。

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明によればハイレート放電末期の電池発熱が抑制されるので、放電電流が大きく、かつ繰返し充放電サイクルを行う電動工具用電源に適しており、その産業上の価値は非常に大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電動工具などの大電流放電が要求される用途において、放電末期の発熱を根本的に抑止しつつ、高容量化が可能な非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム複合酸化物を活物質とする正極と、負極と、セパレータと、非水溶媒からなる電解液とを含み、前記活物質は Li_xMO_2 （Mは3d遷移金属、 $0.9 \leq x \leq 0.98$ ）で表される組成物Aと、 LiMnO_2 とからなり、 LiMnO_2 の重量比は、活物質全体の2～20%である。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
松下電器産業株式会社